

## Removal of Chromium (VI) by Modified Zeolite with Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) from Water

Majlesi Nasr M<sup>1</sup>, Rahmani K<sup>2</sup>, Rahmani H<sup>3</sup>, Yousefi M<sup>4</sup>, Rahmani A<sup>5</sup>

1. Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Department of Environmental Health Engineering, Tehran, Iran

2. Ardabil University of Medical Sciences, Department of Environmental Health Engineering, Ardabil, Iran

3. Kashan University of Medical Sciences, Department of Environmental Health Engineering, Kashan, Iran

4. Department of health, mamasani higher education complex for health, Shiraz University of medical sciences, Shiraz, Iran

5. Semnan University of Medical Sciences, Department of Environmental Health Engineering, Semnan, Iran

\* *Corresponding author.* Tel: +982335220144, Fax: +982335220140, E-mail: [ayat\\_rahmani@yahoo.com](mailto:ayat_rahmani@yahoo.com)

Received: Aug 9, 2015

Accepted: May 3, 2016

### ABSTRACT

**Background & aim:** Considering chromium major risks such as lung and skin cancer, and also sever effects on kidney and liver; present study was conducted to investigate removal of Cr(VI) using zeolite clinoptilolite from aqueous solution.

**Methods:** Zeolite clinoptilolite with the size of 4 mm was used to remove Cr (VI) from aqueous solution in present study. Potassium dichromate ( $K_2Cr_2O_7$ ) and double distilled water were used to prepare aqueous solution of Cr(VI). Residual concentrations of Cr(VI) were measured by a spectrophotometer at 540nm.

**Results:** The results showed that increasing absorbent mass increased removal capacity and equilibrium time. Decreasing pH from 11 to 4 increased and from 4 to 2 decreased chromium removal efficiencies. Optimum time for zeolite contact was 70 min. In overall, pretreated zeolites (nZVI -modified zeolites) had the highest adsorption (i.e.85%) for Cr(VI), however, adsorption rate for untreated zeolites was less than 25%.

**Conclusion:** In general, the results show that zeolite modified by nZVI is a high efficiency method to remove Cr(VI) from groundwater.

**Keywords:** Chromium; Adsorption; Aqueous Solution; nZVI-Zeolite.

## حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از زئولیت‌های اصلاح شده توسط نانوذرات آهن صفر (nZVI) از آب

منیره مجلسی نصر<sup>۱</sup>؛ کورش رحمانی<sup>۲</sup>؛ حسن رحمانی<sup>۳</sup>؛ مسعود یوسفی<sup>۴</sup>؛ آیت رحمانی<sup>۵</sup>\*

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۳. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران

۴. مربی، گروه بهداشت، مجتمع آموزش عالی سلامت ممسنی، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران

۵. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سمنان، سمنان، ایران

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۲۳ ۳۵۲۲۰۱۴۴؛ فکس: ۰۲۳ ۳۵۲۲۰۱۴۰؛ ایمیل: ayat\_rahmani@yahoo.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** مطالعه حاضر با توجه به مخاطرات فراوان فلز سنگین کروم در محیط زیست از جمله سرطان پوست و ریه و آسیب‌های کلیوی و کبدی با هدف بررسی حذف Cr(VI) توسط زئولیت‌های کلینوپتیلولیت از محلول‌های آبی انجام پذیرفت.

**روش کار:** در این مطالعه از زئولیت‌های کلینوپتیلولیت با اندازه‌های ۴ cm برای حذف کروم شش ظرفیتی از آب استفاده شد. برای تهیه محلول کروم شش ظرفیتی از دی کرومات پتاسیم ( $K_2Cr_2O_7$ ) و آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. غلظت باقیمانده کروم بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه گیری شد.

**یافته‌ها:** نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که با افزایش جرم جاذب هم ظرفیت جذب؛ هم زمان رسیدن به تعادل افزایش می‌یابد. با کاهش pH از ۱۱ تا ۴ میزان راندمان جذب افزایش یافته و از ۴ تا ۲ میزان راندمان جذب کاهش می‌یابد. همچنین بهترین زمان برای تماس با زئولیت ۷۰ دقیقه می‌باشد. در این آزمایش زئولیت اصلاح شده با nZVI نزدیک به ۸۵ درصد جذب، دارای بالاترین مقدار جذب کروم بود و میزان جذب زئولیت‌های خام کمتر از ۲۵ درصد بود.

**نتیجه گیری:** بطور کلی نتایج حاصله بیانگر آن است که زئولیت اصلاح شده با nZVI برای حذف کروم شش ظرفیتی روشی با راندمان بالا می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** کروم، جذب، محلول آبی، زئولیت اصلاح شده nZVI

دریافت: ۹۴/۵/۱۸ پذیرش: ۹۵/۲/۱۴

### مقدمه

در میان فلزات سنگین که در پساب‌های صنعتی وجود دارد کروم یکی از آلاینده‌های مهم موجود در آب و فاضلاب می‌باشد که حذف آن از آب‌های آلوده اهمیت دارد (۱-۳). استفاده بی‌رویه و تخلیه پساب این صنایع به محیط زیست مخاطرات فراوانی را برای انسان و اکوسیستم در پی خواهد داشت (۴). کروم در دو حالت معمول اکسیداسیون، Cr(IV) و Cr(III) در طبیعت وجود دارد. کروم (VI) برای بیشتر

میکروارگانیزم‌ها سمی (در غلظت‌های بالاتر از ۰/۰۵ mg/L) است. از طرفی می‌تواند خاصیت سرطانزایی برای موجودات زنده داشته باشد. این ترکیب باعث تحریک و خوردگی پوست در انسان نیز می‌گردد (۵). کروم (VI) در آب خیلی محلول بوده و می‌تواند در pH مختلف آنیون‌های دوظرفیتی مثل کرومات ( $CrO_4^{2-}$ )، دی کرومات ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) و هیدروژن کرومات ( $HCrO_4^-$ ) را تشکیل دهد (۱،۲). زئولیت‌ها مواد معدنی طبیعی دارای CEC (ظرفیت

تبادل کاتیونی) بالا، (۱۵) مساحت سطح زیاد (صدها مترمربع بر گرم) و ساختار توری مانند می‌باشند. بیش از ۴۰ نوع زئولیت طبیعی در جهان وجود دارد که کلینوپتیلولیت از متداول‌ترین آن‌هاست. این زئولیت با دارا بودن ساختار توری مانند دارای وسیع‌ترین ابعاد حفره ای به اندازه  $7/2 - 8/8$  آنگستروم می‌باشد. زئولیت‌ها با منشأ طبیعی و مصنوعی دارای توانایی جذب بالایی برای آب‌های آلوده می‌باشد (۴،۳). روش‌های مختلف حذف کروم شامل تصفیه شیمیایی، استخراج با حلال، تبادل یون، جذب، فیلتراسیون غشایی، تکنولوژی‌های تصفیه الکتروشیمیایی، فرایندهای بیولوژیکی و اخیراً روش‌های فتوکاتالیستی می‌باشند (۶-۷). تعدادی از روش‌های بالا معایبی مثل غیر اقتصادی بودن، عدم حذف کامل کروم، افزایش نیاز به ترکیبات شیمیایی و تولید لجن یا مواد زائد که نیازمند تصفیه بعدی می‌باشند را دارا هستند (۶). در سال‌های اخیر روش‌های شیمیایی مثل احیا با سدیم متابی سولفیت یا  $SO_2$  و ترسیب با آهک به صورت گسترده برای حذف کروم ۶ ظرفیتی استفاده گردیده است اما این روش علاوه بر نیاز به مواد شیمیایی اضافی برای احیای کامل  $Cr(VI)$  باعث تشکیل لجن در حجم بالا و آزاد شدن دی اکسید سولفور می‌گردد که از مشکلات مرتبط با این روش می‌باشد (۶،۸). نگرانی‌های عمومی در مورد ورود فلزات سنگین به محیط زیست باعث تقویت تحقیق‌های جدید در زمینه حذف فلزات سنگین و توسعه روش‌های جدید گردیده است. از طرف دیگر روش‌های فتوکاتالیستی به منظور احیای کرومات از روش‌های جدید، دوستدار محیط زیست و کاملاً جذاب در محیط‌های آبی می‌باشند. این روش‌ها نیازمند شرایط بهره برداری متوسط بوده که بر اساس تحت تابش قرار گرفتن نیمه هادی‌ها (SC)<sup>۱</sup> و در نتیجه تولید جفت الکترون- حفره می‌باشند (۹). تعدادی از کاتالیست

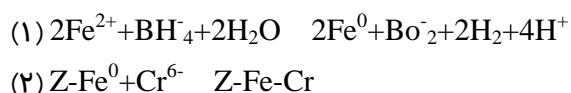
<sup>۱</sup> Semiconductors

های نیمه هادی مثل  $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnS$ ,  $ZnO$  و  $CdS$  به صورت گسترده برای احیای فتوکاتالیستی  $Cr(VI)$  به  $Cr(III)$  مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در میان این کاتالیست‌ها  $WO_3$  کمتر در دسترس می‌باشد و  $CdS$  خود تولید فلز سمی کادمیوم می‌کند. اما  $ZnO$  می‌تواند در درجه حرارت اتاق تحت انرژی کم برانگیخته گردد و از مهم‌ترین ویژگی‌های آن غیر سمی بودن آن است که بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۶، ۱۰). روش جذب سطحی با نانو ذره آهن واکسید روی به عنوان یکی از موثرترین روش‌های حذف آلایند ه‌ها، مورد بررسی قرار گرفته است. این روش، به دلیل سادگی نسبی فرآیند، هزینه کم، ظرفیت تصفیه بالا و آلودگی کم برای محیط زیست، یکی از روش‌های مقرون به صرفه و با بازدهی بالا است (۸). مطالعه حاضر با هدف تعیین کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت در حذف کروم شش ظرفیتی از پساب می‌باشد فرایند جذب با استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت خام و اصلاح شده در راکتور بسته اجرا شد. همچنین اثر pH، زمان تماس و جرم جاذب به عنوان متغیرهای مطالعه مورد بررسی قرار گرفتند.

### روش کار

مطالعه حاضر یک مطالعه کاربردی است و به صورت سیستم بسته در محل آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کاشان انجام پذیرفت. زئولیت‌هایی که در این تحقیق استفاده شده است زئولیتی طبیعی است که از میانه (استان آذربایجان شرقی) بدست آمده است. ترکیب شیمیایی زئولیت بوسیله تجهیزات Oxford XRF (ED2000) تعیین شده است. برای تعیین خصوصیات معدنی نمونه‌های زئولیت و  $nZVI$  از Shimadzu X-ray diffractometer (XRD; model: XD-5A) استفاده شده است. شکل و قالب سطح نمونه‌های زئولیت و  $nZVI$  بوسیله سیستم

اصلاح زئولیت توسط ذرات آهن صفر (nZVI) برای آماده سازی زئولیت ابتدا یک گرم زئولیت در حضور گاز نیتروژن با 30mL محلول سولفات فروس (1M) به مدت ۳ ساعت مخلوط می‌شود، سپس با محلول (۱:۱) اتانول و آب به میزان ۵ برابر رقیق می‌شود. در مرحله بعد 100mL محلول بروهیدرات سدیم (NaBH<sub>4</sub>) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مگنتیک با قطره چکان به زئولیت اضافه می‌شود. واکنش‌های کوت نانوذره بر روی زئولیت طبق واکنش معادله (۱) انجام می‌شود و بعد از آن زئولیت‌ها را سه بار در دمای ۶۵ درجه با استون شستشو داده و در دسیکاتور در حضور گاز نیتروژن ذخیره می‌شود. ساختار شیمیایی جاذب بعد از جذب آلاینده نیز در معادله (۲) آورده شده است. (۱۶، ۱۷).



#### آماده سازی محلول

در این مطالعه اثر جرم جاذب، زمان تماس و pH مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد و از زئولیت‌های کلینوپتیلولیت برای حذف کروم شش ظرفیتی از آب استفاده گردید. محلول‌های کروم شش ظرفیتی طبق کتاب استاندارد متد با استفاده از نمک دی کرومات پتاسیم (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) و آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شد. محلول‌های کروم در غلظت‌های مشخص (غلظت ۱۰۰ mg/L) در ظروف یک لیتری تهیه شد و سپس مقدار مشخص از جاذب (Batch) در محیط ناپیوسته (R) با توجه به نسبت جاذب به آلاینده انتخاب گردید. همه آزمایش‌ها در ارلن به حجم ۲۵۰ میلی لیتر انجام شد. برای کاهش pH در انجام آزمایش از اسید سولفوریک و برای افزایش pH از هیدروکسید سدیم استفاده شد.

اسکن کننده الکترونی میکروسکوپی (SEM) (model: XL-30, Philips) گرفته شده است. ظرفیت تبادل کاتیونی کل (CEC)<sup>۱</sup> و ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی (ECEC)<sup>۲</sup> زئولیت خاورمیانه ای بوسیله روش Haggerty و Bowman اندازه گیری شده است (۱۱). تمام مواد شیمیایی از قبیل کروم سدیم، کلرید سدیم، سولفات آلومونیم و سولفات فریک از نوع Merck آلمان استفاده شده است.

#### آماده سازی جاذب‌ها

زئولیت‌ها قبل از اصلاح، در محدوده ۲۵ mm / ۰-۲۱ خرد و غربال (ASTM با اندازه شماره ۶۰ تا ۷۰) غربال شدند. سپس نمونه زئولیت‌ها چند بار با آب شیر برای پاک کردن گل و گرد و غبار شسته شده و بعد از آن برای حل کردن نمک‌ها آن را به مدت ۲۴ ساعت در آب دیونیزه شده قرار دادیم. برای اینکه مواد آلی موجود در نمونه‌ها حذف شوند به مدت ۲۴ ساعت در فور در دمای ۲۵۰°C خشک شدند (۱۲). سپس برای اشباع مکانهای جذب زئولیت با سدیم زئولیت با محلول ۲ مولار کلرید سدیم به وسیله یک همزن با سرعت ۱۵۰rpm در درجه حرارت اتاق برای ۷۲ ساعت برای اشباع مکانهای تبادل با یون‌های سدیم مخلوط شدند (۱۳). آنیون‌های کلرید ممکن است از تغییرات زئولیت تأثیر پذیرد و خصوصیاتش بعد از فیلتراسیون تغییر کند، لذا زئولیت چندین بار با آب دیونیزه شده برای از بین بردن یون‌های کلرید باقیمانده شسته شد (۱۴) و برای اطمینان از عدم وجود کلرور در نمونه‌های اصلاح شده، از آزمایشات آرژانتومتري<sup>۳</sup> استفاده شد (۱۲). سپس نمونه‌ها در هوای آزاد به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند.

<sup>۱</sup> Total Cation Exchange Capacity

<sup>۲</sup> External Total Cation Exchange Capacity

<sup>۳</sup> Argentometric

## آزمایشات جذب

با استفاده از دستگاه همزن اختلاط در نمونه‌های حاوی جاذب و محلول کرومات انجام شد و سرعت همزن ۱۵۰ دور در دقیقه تنظیم گردید. بعد از زمان تماس مشخص (۷۰ دقیقه) و جذب کروم در سطح جاذب، محلول از فیلتر غشایی با ۰/۲۲ میکرومتر عبور داده شد. غلظت کروم باقیمانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (DR 5000) در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه گیری شد (۱۱). درصد حذف کروم از

طریق اختلاف بین غلظت اولیه و نهایی محاسبه گردید. داده‌های بدست آمده با استفاده از نرم افزار Excel و SPSS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

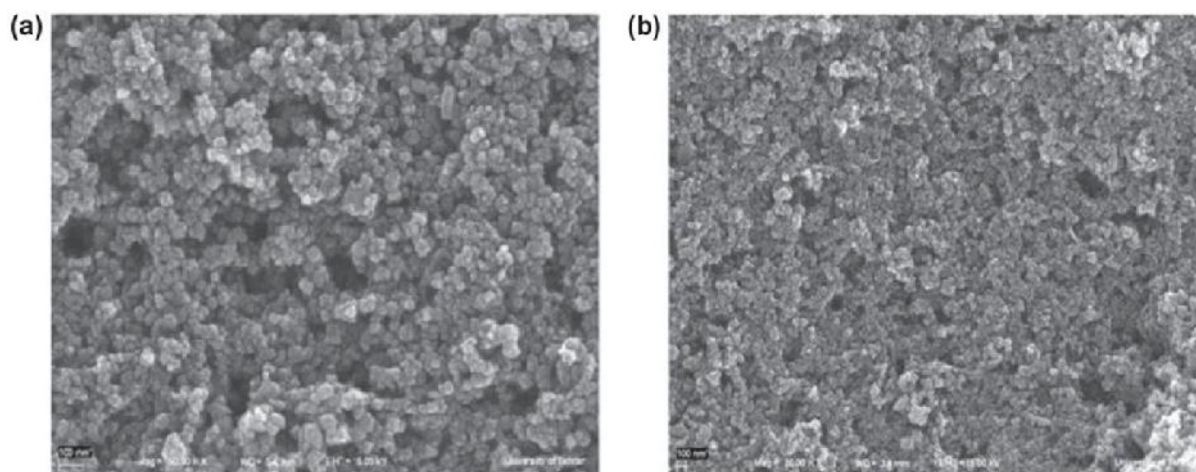
## یافته ها

## ساختار فیزیکی جاذب

ترکیب شیمیایی زئولیت بوسیله تجهیزات XRF سنتز شده و خصوصیات معدنی زئولیت (XRD) پس از آنالیز در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. آنالیز XRD, XRF زئولیت

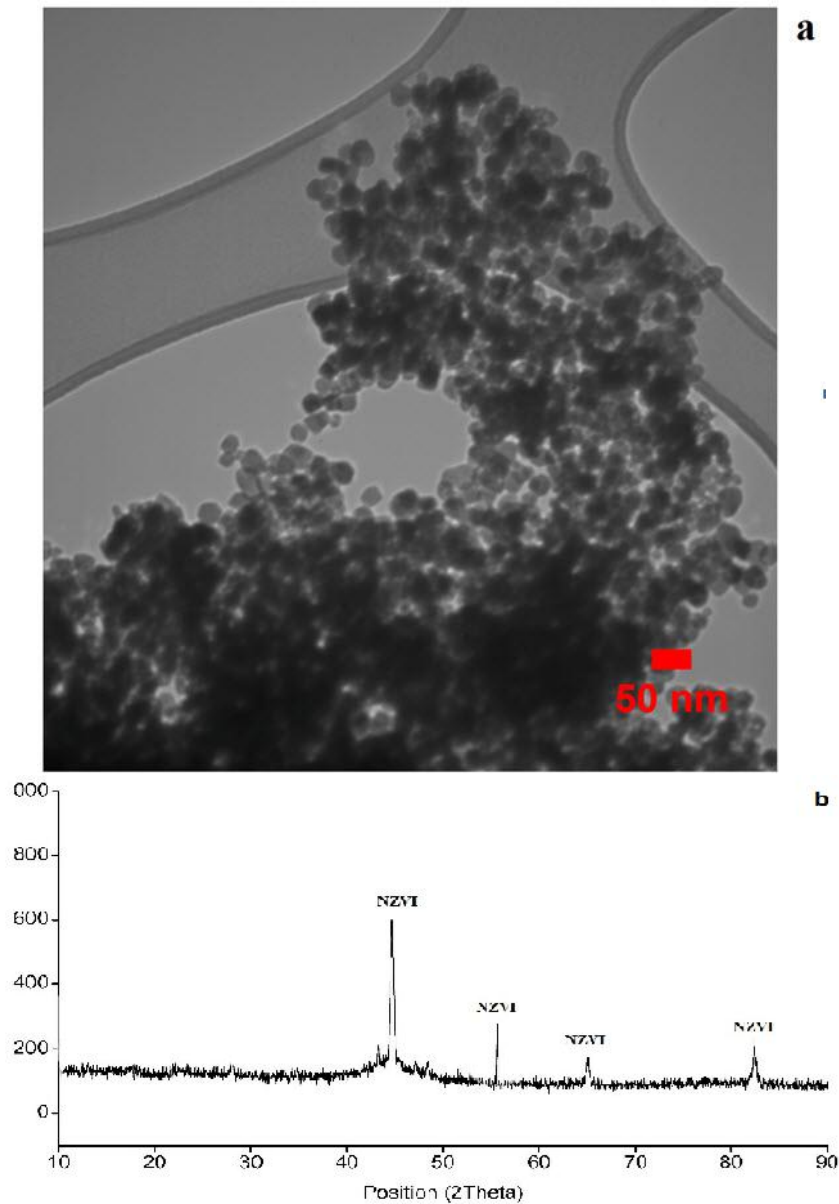
XRF											
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	LOI*	Total
63.3	12.8	4.05	2.66	1.68	1.67	1.12	0.23	0.19	0.12	12.3	99.78
XRD											
d(A°)	3.6	8.98	3.17	2.97	2.79	3.55	5.11	7.95	5.24	6.73	2.79
(I/I <sub>0</sub> )	100	52	44	43.5	41.6	24	17.6	16	16.1	12.8	12
											10.4



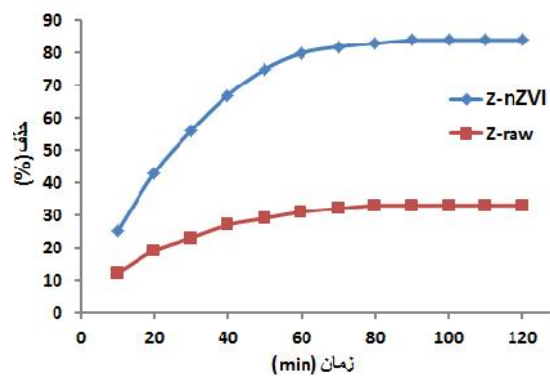
شکل ۱. تصاویر الکترونی میکروسکوپی (SEM) قبل (a) و بعد (b) از جذب کروم

شکل و قالب سطح زئولیت بوسیله سیستم اسکن کننده الکترونی میکروسکوپی روبشی (SEM) قبل و بعد از جذب کروم در شکل ۱ آورده شده است.

تصاویر اسکن شده توسط میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) و خصوصیات معدنی (XRD) نانو ذرات nZVI در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. تصاویر اسکن شده توسط میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) و خصوصیات معدنی (XRD) نانوذرات nZVI



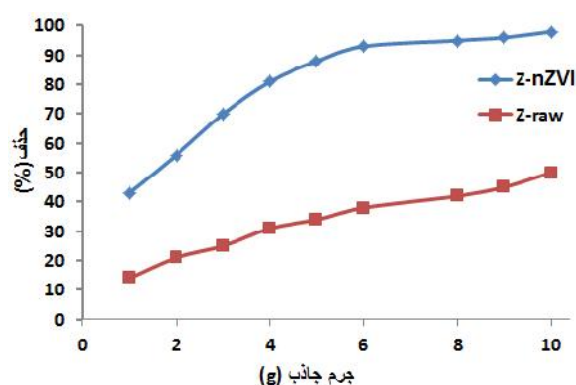
شکل ۳. تأثیر زمان تماس بر جذب کروم

### تأثیر زمان تماس بر جذب

برای بررسی تأثیر زمان تماس بر جذب کروم دوره‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۰ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. در شکل ۳ مشاهده می‌شود که زمان تماس ۷۰ دقیقه برای رسیدن به شرایط تعادل در جذب کروم کافی است و بعد از این زمان دیگر افزایشی در میزان جذب دیده نمی‌شود.

## تأثیر جرم جاذب در عملکرد جذب

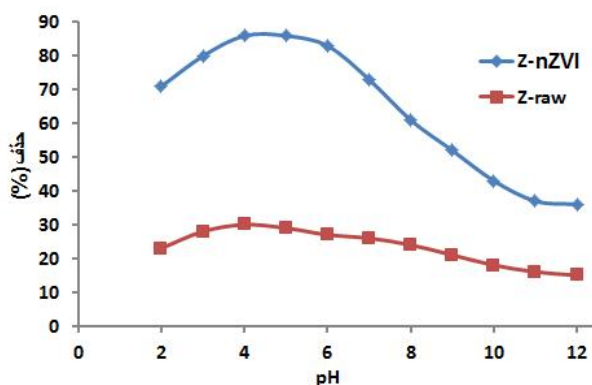
برای تعیین تأثیر جرم جاذبها (زئولیت خام و اصلاح شده nZVI) در جذب محلول کروم و با غلظت اولیه کروم در محدوده ۲۰ mg/L در همزن با سرعت ۱۵۰ rpm به مدت ۱۲۰ دقیقه مخلوط شد. نتایج در شکل ۴ وجود دارد. همانطوری که انتظار می‌رفت با افزایش جرم جاذب درصد حذف افزایش یافت و بیشترین حذف در زئولیت های اصلاح شده وجود داشت.



شکل ۴. تأثیر جرم جاذب در جذب

## تأثیر pH در جذب

تأثیر pH محلول در جذب کروم مطالعه شد که آزمایشات در ۲۵۰ mL محلول آبی و با دوز جاذب ۴ g/L (زئولیت خام و اصلاح شده nZVI) انجام شد. در این مطالعه pH از ۲ تا ۱۲ متغیر بود. افزایش pH با کاهش جذب کروم همراه بوده است. تأثیر pH در شکل ۵ نشان داده شده است. pH بهینه در دو نوع جاذب ۴ می‌باشد.



شکل ۵. تأثیر pH در جذب کروم با توجه نوع جاذب

## بحث

آنالیزها نشان دادند زئولیت اصلاح شده دارای ظرفیت جذب بالاتری برای کروم نسبت به نوع خام است. بطور کلی می‌توان گفت استفاده از این نوع جاذب که بطور طبیعی سطح آن دارای بار منفی می‌باشد توان خیلی کمی برای جذب کروم شش ظرفیتی دارد که در نتایج این ویژگی زئولیت تأیید شد، اما با اصلاح سطح جاذب با nZVI سایت‌های جذب مناسبی بر روی سطح زئولیت ایجاد شده که تأثیر چشمگیری بر جذب کروم داشت. می‌توان گفت که زئولیت های ایرانی که ذاتاً جاذب‌های مناسبی برای آنیون‌های موجود در آب نمی‌باشند با اصلاح سطح با ترکیبات با بار مثبت به جاذب مناسب و اقتصادی تبدیل می‌شوند (۱۶). در pH بالای ۷ جذب کروم در سطح جاذب کاهش می‌یابد. همان طور که مشاهده می‌شود با کاهش pH از ۶ تا ۴ حداکثر جذب (۸۵٪) را داریم ولی با افزایش pH از ۸ تا ۱۲ کاهش میزان جذب مشاهده می‌شود. دلیل این افزایش و کاهش  $pH_{zero}$  تعیین می‌گردد.  $pH_{zero}$  زئولیت کلینوپتیلولیت ۸ و اصلاح شده ۷/۸ می‌باشد. در مطالعات دیگر میزان جذب کروم در کاهش pH از ۶ تا ۸ افزایش می‌یابد (۱۷). که این مطلب به دلیل تمایل کمتر کرومات ها به جذب در pH بالاتر رقابت قوی بین هیدروکسیدها با آنیون‌های کروم برای مکان‌های جذب می‌باشد، بویژه که بیشتر آنیون‌های هیدروکسید در pH بالاتر از ۶ وجود دارند. با توجه نتایج این آزمایش می‌توان گفت که در pH های کمتر از ۳ میزان جذب کاهش می‌یابد و در نتیجه می‌توان گفت ظرفیت جذب زئولیت کاهش یافته است، یکی نکات مهم در این ایجاد تغییر یونی سطح جاذب می‌باشد که بخصوص در زئولیت های اصلاح شده با nZVI جابجایی یونی Fe با  $H^+$  اتفاق می‌افتد که این امر باعث کاهش راندمان جذب می‌شود. pH بهینه

<sup>1</sup> Zero Point Charge

برای این نوع جاذب‌ها ۴ می‌باشد (۱۸). با افزایش pH و غلظت اولیه کروم میزان حذف کروم کاهش پیدا می‌کند. بنابراین راندمان در pH های اسیدی بالاتر نسبت به خنثی و بازی خواهد بود (۱۹). در مطالعات دیگر احیای فتوکاتالیتیکی Cr(VI) به Cr(III) مصرف‌کننده پروتون در شرایط اسیدی و تولید کننده هیدروکسیل در شرایط قلیایی می‌باشد. بنابراین درصد احیای Cr(VI) با افزایش pH کاهش می‌یابد pH های اسیدی و بازی برای کاتالیست مضر بوده و ZnO در pH های خیلی بالا و پایین حل خواهد شد. این نتایج توسط محققین دیگر هم اثبات گردیده است (۲۰-۲۲). اگرچه ژئولیت کیلینویتی لولایت ظرفیت و توانایی کمی را در ارتباط با جذب کروم از خود نشان داده اما مطالعه حاضر نشان داد با کاهش pH راندمان حذف کروم توسط ژئولیت های طبیعی نیز افزایش می‌یابد. با افزایش pH میزان حذف کروم کاهش پیدا می‌کند. بنابراین راندمان در pH های اسیدی نسبت به خنثی و بازی بالاتر خواهد بود. در مطالعه ای دیگر احیای فتوکاتالیتیکی Cr(VI) به Cr(III) مصرف‌کننده پروتون در شرایط اسیدی و تولید کننده هیدروکسیل در شرایط قلیایی بوده است. بنابراین درصد احیای Cr(VI) با افزایش pH کاهش می‌یابد، pH های اسیدی و بازی برای کاتالیست مضر بوده و ZnO در pH های خیلی بالا و پایین حل خواهد شد. این نتایج توسط محققین دیگر هم اثبات گردیده

است. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود زمان بهینه تماس ۷۰ دقیقه می‌باشد. در بررسی‌های دیگر محققین زمان رسیدن به تعادل کامل را ۲۴ ساعت گزارش کرده‌اند. همچنین در دو تحقیق دیگر مناسب‌ترین زمان تماس را ۱۲۰ دقیقه اعلام کرده‌اند (۲۳-۲۵). افزایش جرم جاذب باعث افزایش سایت‌های جذب کروم می‌شود و این امر راندمان جذب را افزایش می‌دهد همان طور که در مطالعات قبل دیده شده با افزایش جرم جاذب راندمان جذب توسط جاذب افزایش پیدا می‌کند، اما زمان رسیدن به تعادل زیادتر می‌شود و حجم آب بیشتری تصفیه می‌گردد (۲۶). که نتایج آن با مطالعه حاضر مطابقت دارد.

### نتیجه گیری

اگرچه ژئولیت کیلینویتی لولایت ظرفیت و توانایی کمی را در ارتباط با جذب کروم از خود نشان داده اما مطالعه حاضر نشان داد با کاهش pH راندمان حذف کروم توسط ژئولیت های طبیعی نیز افزایش می‌یابد. با افزایش pH میزان حذف کروم کاهش پیدا می‌کند. بنابراین راندمان در pH های اسیدی نسبت به خنثی و بازی بالاتر خواهد بود. بطور کلی می‌توان گفت با توجه غلظت‌های کروم منابع آب‌های زیرزمینی می‌توان از ژئولیت‌های کیلینویتیولیت ایرانی جهت حذف کروم استفاده کرد.

### References

- 1- Sheshmani SH, Arab Fashapoyeh M, Amini R. Iron (iii) hydroxide/graphene oxide nano composite and investigation of lead adsorption. Quarterly Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC). 2013;6(4):17-23.
- 2- Chakrabarti S, Chaudhuri B, Bhattacharjee S, Ray AK, Dutta BK. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. chemical Engineering Journal. 2009; 153: 86-93.
- 3- Gupta S, Babu BV. Adsorption of Chromium (VI) by a Low-Cost Adsorbent Prepared from Tamarind Seeds. Proceedings of International Symposium & 59th Annual Session of IChE in association with International Partners (CHEMCON-2006), GNFC Complex, Bharuch. 2006.
- 4- Nameni M, Alavi Moghadam MR, Arami M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. Int J Environ Sci Tech. 2008; 5(2): 161-168.
- 5- Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. journal of Environmental Management. 2010; 92: 407-418.



- 6- Nameni M, Alavi Moghadam MR, Arami M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 2008; 5(2): 161-168.
- 7- Rahmani AR, Norozi R, Samadi MT, Afkhami A. Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Produced Iron Nanoparticles. *Iran. J. Health & Environ.* 2009; 1(2): 67-74.
- 8- Ku Y, Jung IL. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution by UV irradiation with the precursors of titanium dioxide. *Wat. Res.* 2001; 35: 135-142
- 9- Gherbi R, Nasrallah N, Amrane A, Maachi R, Trari M. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials.* 2011; 186: 1124-1130.
- 10- Shao D, Wang X, Qiaohui F. Photocatalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) in solution containing ZnO or ZSM-5 zeolite using oxalate as model organic compound in environment. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2009; 117: 243-248.
- 11- Haggerty GM, Bowman RS. Sorption of Chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science and Technology.* 1994; 28: 452-458.
- 12- Fan L, Luo C, Sun M, Li X, Qiu H. Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2013; 103: 523-9.
- 13- Koh SM, Dixon JB. Preparation and Application of Organo-minerals as Sorbents of Phenol, Benzene and Toluene, *Applied Clay Science.* 2001; 18: 111-122.
- 14- Prikryl JD, Pabalan RT. Sorption of Uranium (6+) and Neptunium (5+) By Surfactant-Modified Natural Zeolites; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1999; 31(19): 556.
- 15- Li Z, Robert B, Kirk J. Enhanced Reduction of Chromate and Pelletized Surfactant-Modified Zeolite/Zerovalent Iron. *Environ.Sci.Technol.* 1999; 33: 4326-4330.
- 16- Ghiaci M, Abbaspour A, Kia R, Seyedeyn-Azad F. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Benzene, Toluene, and Phenol onto Organo-zeolites and As-synthesized MCM-41, *Sep. Purif. Technol.* 2004; 40: 217 – 229.
- 17- Leyva-Ramos R, Jacobo-Azuara A, Diaz-Flores PE, Guerrero-Coronado RM, Mendoza-Barron J, Berber- Mendoza MS. Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *J Hazard Mater.* 2008; 134: 1-5.
- 18- Iwata T, Ishikawa M, Ichino R, Okido M. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO<sub>2</sub> film formed by anodizing. *Surface and Coatings Technology.* 2003; 169: 703-706.
- 19- Meichtry JM, Brusa M, Mailhot G, Grela MA, Litter MI. Heterogeneous photocatalysis of Cr(VI) in the presence of citric acid over TiO<sub>2</sub> particles: Relevance of Cr(V)-citrate complexes. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2007; 71(1-2): 101-107.
- 20- Yoon J, Shim E, Bae S, Joo H. Application of immobilized nanotubular TiO<sub>2</sub> electrode for photocatalytic hydrogen evolution: Reduction of hexavalent chromium (Cr(VI)) in water. *Journal of Hazardous Materials.* 2009; 161(2-3): 1069-1074.
- 21- Chakrabarti S, Chaudhuri B, Bhattacharjee S, Ray AK, Dutta BK. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *chemical Engineering Journal.* 2009; 153: 86-93.
- 22- Shao D, Wang X, Qiaohui F. Photocatalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) in solution containing ZnO or ZSM-5 zeolite using oxalate as model organic compound in environment. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2009; 117: 243-248.
- 23- Wesolowski DJ, Bénézeth P, Palmer DA. ZnO solubility and Zn<sup>2+</sup> complexation by chloride and sulfate in acidic solutions to 290°C with in-situ pH measurement. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1998; 62: 971-984.
- 24- Haggerty GM, Bowman SR. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo zeolite. *Environ Sci Technol.* 1994; 28: 452-58.
- 25- Li Z. Influence of solution pH and ionic strength on chromate uptake by surfactant modified zeolite. *J Environ Eng.* 2004; 130: 1-4
- 26- Ghiaci M, Kia R, Abbaspour A, Seyedeyn-Azad F. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve. *Separation and Purification Technol.* 2004; 40: 285-95.
- 27- Campos V, Morais LC, Buchler PM. Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite. *Environ Geol.* 2007; 52: 1521-25.